

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平4-154805

⑫ Int. Cl.⁵C 08 F 2/00
14/06

識別記号

MEC

庁内整理番号

7107-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)5月27日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 塩化ビニル系重合体製造時のスケール付着防止剤およびスケール付着防止方法

⑮ 特 願 平2-281268

⑯ 出 願 平2(1990)10月19日

⑰ 発 明 者 渡 辺 幹 雄 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

⑱ 発 明 者 上 野 進 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

⑲ 発 明 者 薄 雅 浩 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 小宮 良雄

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニル系重合体製造時のスケール付着防止剤およびスケール付着防止方法

2. 特許請求の範囲

1. フラボノイド系天然色素およびけん化度70モル%以上のポリビニルアルコールを含むことを特徴とする塩化ビニル系重合体製造時のスケール付着防止剤。

2. 塩化ビニル単量体を含むビニル系単量体を重合する際に、重合器の単量体が接する部分の少なくとも一部に、フラボノイド系天然色素およびけん化度70モル%以上のポリビニルアルコールを含む塗膜を形成することを特徴とする塩化ビニル系重合体製造時のスケール付着防止方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、塩化ビニルのようなビニル系単量体を重合する際に、重合器に重合体のスケールが付着することを防ぐ防止剤およびそれを用いたス

ケール付着防止方法に関する。

〔従来の技術〕

塩化ビニル系重合体は、塩化ビニル単量体または塩化ビニル単量体を主成分とするビニル系単量体の混合物を重合器に仕込み、懸濁剤や重合開始剤などを含む水性媒体中で重合して製造されている。その際、重合器の内壁面などに重合体スケールとして付着することが問題になる。スケールが付着すると重合器の冷却能力が低下したり、重合体の収率が低下してしまう。さらに、スケールが剥離して製品に混入すると、重合体が不均質になり品質低下を招く。そのため、バッチ毎にスケールを除去する必要があり、多大な労力と時間を要す。また、スケールには毒性のある未反応の単量体が含まれているため、作業には十分な注意が必要である。

重合器の内壁面へのスケール付着を防止する方法として、染料や顔料をスケール防止剤として塗布する方法が特公昭45-30835号公報に開示されている。しかし、この方法を用いると、重合速度が

特開平 4-154805(2)

低下したり、スケール防止剤の塗膜が溶解して重合体が着色したり、嵩比重が低下する等の弊害が生じることがあった。また、この防止剤は接着力が小さく重合器内壁面から剝離することがあり、剝離部分に発生したスケールが重合体に混入すると製品重合体の品質が低下し、得られた重合体を成形した際にフィッシュアイが発生してしまう。フィッシュアイが発生した成形品は外観が劣ることのみならず、強度も低い。塩化ビニル系重合体には、嵩比重、ゲル化速度、初期着色、熱安定性等の諸特性についても一層の品質向上が求められており、特に透明シートやボトルなどの成形品では、外観や強度の点から、着色が小さく、均質でフィッシュアイが発生しないことが必要のため、高品質な塩化ビニル系重合体を得るためのスケール付着防止剤やスケール付着防止方法の開発が望まれている。

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するためになされた本発明の塩化ビニル系重合体製造時のスケール付着防止剤

3

ン-3-アラビノシド、オキシコクシシアニン、ベオニン、デルフィニン、デルフィン、ナスニン、ピオラニン、ヒアシン、アオバニン、ミルチリン、ベツニン、ベツニジン-5-キシロシド、エニン、マルビン、エンサチン、ウリギノシンのようなアントシアニン類およびこれらの誘導体、オリエンチンのようなフラボノイドC-配糖体およびこれらの誘導体、ギンクゲチンのようなビフラボニル類およびこれらの誘導体、カルタミン、イソカルタミン、ベジシニン、プテインのようなカルコン類およびこれらの誘導体、オールーシジン、レプトシジン、フラクタアチンのようなオーロン類およびこれらの誘導体が誘導体が挙げられる。

上記したフラボノイド系天然色素のなかでもアピグニン、プリメチン、バイカレイン、オーゴニンのようなフラボン類、ガラングイン、ダチスセチン、ケンフェロール、フィセチン、モリン、クエルセチン、ロビネチン、ミリセチンのようなフラボノール類オリエンチンのようなフラボノイドC-配糖体、カルタミン、イソカルタミン、ベジ

5

シニン、プテインのようなカルコン類が特に好適である。

は、フラボノイド系天然色素およびけん化度70モル%以上のポリビニルアルコールを含んでいる。

また、本発明の塩化ビニル系重合体製造時のスケール付着防止方法は、塩化ビニル単量体を含むビニル系単量体を重合する際に、重合器の単量体が接する部分の少なくとも一部に、フラボノイド系天然色素およびけん化度70モル%以上のポリビニルアルコールを含む塗膜を形成している。

フラボノイド系天然色素としては、例えば、アピグニン、プリメチン、バイカレイン、オーゴニン、スクテラレイン、ルテオリン、ジオスメチン、トリシンのようなフラボン類およびこれらの誘導体、ガラングイン、ダチスセチン、ケンフェロール、フィセチン、モリン、クエルセチン、ロビネチン、カリコブチリン、ゴッシベチン、ミリセチンのようなフラボノール類およびこれらの誘導体、カリスチフィン、ベラルゴニン、フラガリン、ラファリン、サルビアニン、クリサンチミン、シアニン、ケラシアニン、シソニン、イデニン、メコシアニン、ルプロブラシン、シアニジ

4

シニン、プテインのようなカルコン類が特に好適である。

ポリビニルアルコールは、壁面への残留性や耐モノマ造膜性等を高めるために、けん化度および平均重合度 \bar{P} の高いものを用いる。

けん化度は70モル%以上であることが必要であり、80モル%以上、さらには90モル%以上のものが好ましい。特に98モル%以上のものが好適である。なお、けん化度が70モル%未満の場合は、壁面への残留性や耐モノマ造膜性が不十分になる。

平均重合度 \bar{P} は1000以上、さらには1500以上であることが好ましい。特に2000以上のものが好適である。ポリビニルアルコールは、一種を単独で用いても、けん化度や平均重合度が異なるものを複数種類組み合わせても良い。

フラボノイド系天然色素とポリビニルアルコールとの重量比は100:0.1~5000である。好ましくは100:1~1000である。

本発明の重合体スケール防止剤は、適当な溶媒に溶解して塗布液を調製し、重合器の内壁面等に

6

特開平 4-154805(3)

塗布、乾燥して使用する。

溶媒は、水をはじめ、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、2-ペンタノールのようなアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン系溶剤、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、アセト酢酸メチルのようなエステル系溶剤、4-メチルジオキソラン、エチレングリコールジエチルエーテルのようなエーテル系溶剤、フラン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルのような非プロトン系溶剤が使用できる。これらは単独で用いても複数を混合して用いても良い。塗布液中のフラボノイド系天然色素およびポリビニルアルコールの合計濃度は、0.001-20質量%程度に設定しておく。

スケール付着防止効果を高めるため、スケール付着防止剤の塗布液に、例えば、親水性高分子

7

ニングされた面など、特に制限はない。

塗布液の塗布方法は、ハケ塗り、スプレィ塗布、塗布液で重合器を満たした後に抜き出す方法等任意である。塗布には特開昭57-61001号公報に開示されているような、重合器内の上部にノズルを設けて自動的にスプレィ塗布する方法を用いることが出来る。特開昭59-11303号公報に開示されているように、スケール防止剤を水玉模様状に塗布しても良い。また、特開昭56-38288号公報に開示されているような、キャリアガスとして水蒸気を用いてスケール防止剤を噴霧塗設する自動塗布方法を用いても良い。キャリアガスには、塩化ビニルモノマ（特表昭56-501116号公報）を用いても、低沸点炭化水素ガス（特表昭56-501117号公報）を用いても構わない。

塗布液の乾燥は室温から100℃までの温度範囲で行なう。乾燥には、塗布後、風を当てる方法や、重合器内壁面等の塗布面を予め30〜80℃に加熱しておき、その加熱面に塗布液を直接塗布しても良い。乾燥後は、必要に応じて塗布面を水洗す

8

（アニオン性、カチオン性、両性）、界面活性剤、アミン系化合物、フェノール基含有化合物、キノン系化合物を添加しても良い。

スケール付着防止剤のpHについて、特に制限はないが、必要に応じてpH調整剤を添加しても良い。pH調整剤としては、例えば、硫酸、リン酸、酢酸、シュウ酸、乳酸、p-トルエンスルホン酸、フィチン酸、チオグルコール酸、グルコール酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、エチレンジアミンが挙げられる。

このようにして調製した塗布液は、例えば、重合器の内壁面をはじめ、攪拌翼、攪拌軸、コンデンサ、ヘッダ、サーチャコイル、ボルト、ナットのような、重合反応中に単量体が接触する部位に塗布、乾燥して塗膜を形成する。この他にも、塗布液はモノマ蒸留塔、コンデンサ、モノマ貯蔵タンク、バルブ内面等のような未反応単量体の回収系統のスケールが付着する恐れのある部位にも塗布することが望ましい。塗布面の材質は、例えば、ステンレス、その他のスチールおよびガラスライ

8

る。塗膜は、0.001g/m²以上、特に0.05〜2g/m²であることが好ましい。また、上記の塗布作業は、1バッチの重合ごとに行なっても良いが、一度形成した塗膜はかなりの耐久性を有し、スケール付着防止作用が持続するので、塗布作業は、通常1〜10バッチごとに行なえば良い。

本発明のスケール付着防止剤およびスケール付着防止方法は、重合の形式によらず適用可能であるが、懸濁重合、特に分散剤としてポリアルを含む分散系の懸濁重合において効果的である。上記のように重合器内壁等の単量体が接触する部分に塗膜を形成した後、塩化ビニル単量体や塩化ビニルと共重合可能な単量体を仕込み、常法に従って重合を実施する。その他、必要に応じて用いられる重合媒体や、単量体を分散させるための分散助剤等を加えても良い。

懸濁重合の例を具体的に説明すると、重合は一般に水および分散助剤を重合器に仕込んだ後、重合開始剤を入れ、重合器内を排気して約0.1〜760mmHgに減圧し、単量体を仕込み、必要に応じ

10

特開平 4-154805(4)

て重合中に水、分散助剤および重合開始剤等を添加して行なわれる。分散助剤や重合開始剤は、従来から塩化ビニル系重合体の重合に使用されているものが使用でき、単量体 100重量部に対し、水は約 100~500重量部、分散助剤は約 0.01~30重量部、重合開始剤は、約 0.01~5重量部の割合で用いる。重合温度は、通常、30~80℃、重合時の内圧は 0.5~30 kg/cm²程度になる。重合反応の完了は、重合器の内圧が約 0~7 kg/cm²に低下した時や、重合反応による発熱がなくなり、重合器の冷却ジャケットに出入りする水の温度差がなくなった時点で完了したと判断する。

本発明のスケール付着防止剤およびスケール付着防止方法は、塩化ビニル単量体を含むビニル系単量体、即ち、塩化ビニル単量体単独や、塩化ビニル単量体と塩化ビニル単量体に共重合可能な他の単量体との重合に有効である。塩化ビニルと共重合可能な単量体としては、例えば、酢酸ビニルおよびプロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸、メタアクリル酸およびそれらの

1 1

キシジカーボネート、*o,o'*-アゾビスイソブチロニトリル、*o,o'*-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、*p*-メンタンハイドロパーオキサイドが使用出来る。

分散剤は、例えばポリ酢酸ビニルの部分酸化物、ポリアクリル酸、酢酸ビニルと無水マレイン酸の共重合体、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース誘導体、ゼラチン等の天然または合成高分子化合物が使用できる。

固体分散剤は、例えばリン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイトが挙げられる。

乳化剤は、例えばソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのようなアニオン性乳化剤、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムのようなアニオン性乳化剤が挙げられる。

充填剤は、例えば炭酸カルシウム、酸化チタン

1 3

エステルの塩、マレイン酸またはフマル酸およびそれらのエステルまたは無水物、スチレン、アクリロニトリル、ハロゲン化ビニリデン、ビニルエーテルが挙げられる。

また、重合系に例えば重合開始剤、分散剤、固体分散剤、乳化剤、充填剤、安定剤、滑剤、過熱移動剤のような、従来から塩化ビニル系重合体の製造に用いられる各種の添加剤が含まれていても、スケール付着防止剤は有効に作用する。以下に具体的な物質名を列挙しておく。

重合開始剤は、例えばイブチルパーオキシネオデカネート、ビス(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ロークミルパーオキシネオデカネート、クメンハイドロパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、イブチルパーオキシビバレート、ビス(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオ

1 2

キが挙げられる。

安定剤は、例えば三塩基性硫酸鉛、ステアリン酸カルシウム、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズメチルカブチドが使用可能である。

滑剤は、例えばライスワックス、ステアリン酸、セチルアルコールが挙げられる。

可塑剤は、例えばジオクチルフタレート、ジブチルフタレートが挙げられる。

過熱移動剤は、例えばトリクロロエチレン、メルカプタン類が挙げられる。

【作用】

重合器を用いて塩化ビニル系重合体を製造する際に、重合器内壁のような単量体が接触する部分に本発明のスケール付着防止剤の塗膜を形成しておけば、重合体スケールの付着が防止される。

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。

・スケール付着防止剤の調製

後述の第1表に示す組成比に従い、フラボノイド系天然色素およびポリビニルアルコールを溶解

1 4

特開平 4-154805(5)

に溶解し、pH調整剤を加え、スケール付着防止剤の塗布液を調整する。第1表に、各実施例および比較例に使用するフラボノイド系天然色素(成分A)とポリビニルアルコール(成分B)の種類、それらの重量比、溶解(溶液の組成比)、合計濃度、pH調整剤および塗布液のpHを示す。ポリビニルアルコールは第2表に示す市販品を使用した。

・重合試験

得られた塗布液を、内容積1000mlの攪拌器付ステンレス製重合器の内壁、攪拌軸、攪拌翼その他単量体が接触する部位に噴霧器を用いて塗布し、ジャケットを50℃に設定して10分間加熱、乾燥した後、水洗して塗膜を形成する。

このようにしてスケール防止処理を施した重合器に、水400kg、塩化ビニル単量体200kg、部分けん化ポリビニルアルコール250g、ヒドロキシプロピルメチルセルロース25gおよびジイソプロピルパーオキシジカーボネート75gを仕込み、攪拌しながら87℃で常法に従って重合を行なった。

・スケール付着量の測定

15

彩計(日本電色工業株式会社製、Z-1001DP型測色色差計)を用い、刺激値直読方法により、XYZ減色系の刺激値Yを求める。照明および受光の幾何学的条件としては、JIS Z 8722の4.3.1項に記載の条件dを採用した。刺激値Yを、JIS Z 8720(1980)に記載の式、 $L = 10 Y^{1/3}$ に代入すればL値が算出される。第1表に結果を示す。

・フィッシュアイの測定

重合体100重量部、ジオクチルフタレート50重量部、ジブチルアクリレート1重量部、セチルアルコール1重量部、酸化チタン0.25重量部およびカーボンブラック0.05重量部の混合物を150tの2本ロールで7分間混練した後、厚さ0.2mmのシートを作成し、光透過法によりシート100cm²当りのフィッシュアイの個数を計測した。

・燃比重の測定

得られた重合体の燃比重をJIS K-6721規定の方法で測定した。

第1表に、スケール付着量、明度指数およびフィッシュアイ、第3表に燃比重の測定結果を示

17

重合終了後、重合器内壁面に付着した重合体スケールを壁面より極き落とし、壁面1m²当たりの重量を測定する。

・明度指数(L値)の測定

次に、各実施例および比較例で得られた重合体の明度指数を測定し、着色の有無を判定する。明度指数は以下の方法で測定した。

塩化ビニル系重合体 100重量部、安定剤(昭栄化学社製、TS-101) 1重量部、安定剤(勝田化工社製、C-100J) 0.5重量部および可塑剤としてジオクチルフタレート50重量部を2本ロールミルを用いて160℃で5分間混練した後、厚さ1mmのシートを成形する。次に成形したシートを4×4×1.5cmの型枠に入れ、160℃、88~90kgf/cm²で加熱、加圧成形して測定用試料を作成する。この試料について、JIS Z 8720(1980)に記載のハンターの色差式における明度指数Lを求め、L値が大きい程白色度が高いと評価した。

L値は次のようにして求める。

JIS Z 8722の記載に従って、標準光C、光電色

16

す。なお実施例1~18は本発明を適用する例、比較例1~5は本発明を適用外の例である。

(以下余白)

18

特開平 4-154805(6)

第 1 表 - 1

		フラボノイド系 天然色素 (成分 A)	ポリビニル アルコール (成分 B)	A / B 重量比	溶媒 水/CH ₃ OH	A+B 合計 濃度 (%)	pH 調節 剤	pH	スケール 付着量 (g/m ²)	明度 指数	フィッ シュア イ数 (個)
実 施 例	1	アビゲニン	クラレ PVA-140	100/300	70/30	0.5	NaOH	9.0	0	72.5	2
	2	アビゲニン	信越 C-20	100/ 50	70/30	0.5	NaOH	9.0	0	72.5	2
	3	アビゲニン	信越 C-25	100/ 5	70/30	0.5	NaOH	8.5	0	72.5	2
	4	アビゲニン	信越 C-25	100/100	70/30	0.5	NaOH	8.5	0	72.5	2
	5	アビゲニン	信越 C-25	100/500	70/30	0.5	NaOH	8.5	0	72.5	3
	6	アビゲニン	ゴーセノール NH-26	100/ 50	70/30	0.5	NaOH	8.5	0	72.5	3
	7	アビゲニン	信越 C-17	100/ 50	70/30	0.5	NaOH	8.5	3	72.5	5
	8	アビゲニン	信越 PA-18	100/ 50	70/30	0.5	NaOH	8.5	7	72.5	5
	9	アビゲニン	ゴーセノール RP-08	100/ 50	70/30	0.5	NaOH	8.5	12	72.5	10
	10	オーゴニン	信越 C-20	100/ 50	※70/30	0.1	NH ₄ OH	10.0	0	72.5	3
	11	プリメチン	信越 C-25	100/ 50	※50/50	0.05	NH ₄ OH	10.0	0	72.5	2
	12	ケンフェロール	クラレ PVA-140	100/ 50	50/50	1.0	NH ₄ OH	10.5	0	72.5	2
	13	ミリセチン	ゴーセノール MI-26	100/ 50	50/50	2.0	NH ₄ OH	9.5	0	72.5	2
	14	イソカルタミン	ゴーセノール MI-26	100/500	50/50	5.0	NH ₄ OH	11.0	0	72.0	3

(※: 水/エタノール)

19

第 1 表 - 2

		フラボノイド系 天然色素 (成分 A)	ポリビニル アルコール (成分 B)	A / B 重量比	溶媒 水/CH ₃ OH	A+B 合計 濃度 (%)	pH 調節 剤	pH	スケール 付着量 (g/m ²)	明度 指数	フィッ シュア イ数 (個)
実 施 例	15	アビゲニン	クラレ PVA-140	100/ 50	70/30	0.5	リン酸	2.5	2	72.5	5
	16	カルタミン	信越 C-25	100/ 50	70/30	0.5	塩 酸	4.0	2	72.5	6
	17	プリメチン	信越 C-25	100/ 50	70/30	0.5	リン酸	5.0	3	72.5	6
	18	ベジシニン	信越 C-25	100/ 50	70/30	0.5	硫 酸	6.5	3	72.5	6
比 較 例	1	なし	なし	-	-	-	-	-	1300	73.0	40
	2	アビゲニン	なし	100/ 0	70/30	0.5	NaOH	9.0	350	71.5	35
	3	なし	クラレ PVA-140	0/100	70/30	0.5	NaOH	8.0	950	73.0	35
	4	アビゲニン	ゴーセノール L-5407	100/ 50	70/30	0.5	NaOH	9.0	40	72.5	25
	5	C.I.アシッド ブラック 2	クラレ PVA-140	100/100	70/30	0.5	リン酸	4.0	1	67.0	19

20

—38—

特開平 4-154805(7)

第 2 表

ポリビニルアルコール	ケン化度 (モル%)	平均重 合度 \bar{P}
クラレPVA-140 (関クラレ製)	89.0±0.5	4000
ゴーセノールNH-26 (日本合成化学工業製)	99.0以上	2600
信越ポパールC-20 (信越化学工業製)	99.0以上	2000
信越ポパールC-25 (信越化学工業製)	99.0以上	2500
信越ポパールC-17 (信越化学工業製)	98.5±0.5	1700
信越ポパールPA-18 (信越化学工業製)	88±1	1800
ゴーセノールKP-08 (日本合成化学工業製)	73±2	800
ゴーセノールC-5407 (日本合成化学工業製)	40±1	380

2 1

することが出来る。このスケール付着防止剤は重合系に溶解しないため、着色がなく白色度の高い塩化ビニル系重合体を得られる。また、本発明のスケール付着防止方法によれば、スケール付着が防止されるために、製品である重合体にスケールが混入することがなく、フィッシュアイが発生しにくい高品質な塩化ビニル系重合体を製造することが出来る。さらに、スケールの除去作業を重合のバッチ毎に行なう必要がなく、生産性が高い。

特許出願人 信越化学工業株式会社
代理人 弁理士 小宮 昌雄



2 3

第 3 表

		高比重 (g/cm ³)
実 施 例	1	0.526
	2	0.524
	3	0.523
	14	0.526
	15	0.525
比 較 例	1	0.526
	2	0.516
	5	0.515

これらの試験結果によれば、各実施例で重合された塩化ビニル系重合体は、明度指数Lが7.0以上と白色度が高く着色が少ないことがわかる。また、フィッシュアイが少なく高品質である。

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明の塩化ビニル系重合体製造時のスケール付着防止剤は、重合に使用される単量体や添加剤の種類、重合剤の材質にかかわらず、重合体スケールの付着を防止

2 2

特開平 4-154805(8)

第1頁の続き

⑦発明者

中野

紀彦

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式
会社塩ビ技術研究所内